

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3343219号

(P3343219)

(45) 発行日 平成14年11月11日 (2002. 11. 11)

(24) 登録日 平成14年 8 月23日 (2002. 8. 23)

(51) Int.Cl.⁷
H 0 1 L 21/027
G 0 3 F 7/32 5 0 1

F I
G 0 3 F 7/32 5 0 1
H 0 1 L 21/30 5 6 9 F
5 6 9 E

請求項の数 1 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-312714
(22) 出願日 平成10年11月 4 日 (1998. 11. 4)
(65) 公開番号 特開2000-138156 (P2000-138156A)
(43) 公開日 平成12年 5 月16日 (2000. 5. 16)
審査請求日 平成12年11月16日 (2000. 11. 16)

(73) 特許権者 000004226
日本電信電話株式会社
東京都千代田区大手町二丁目 3 番 1 号
(72) 発明者 生津 英夫
東京都新宿区西新宿三丁目19番 2 号 日
本電信電話株式会社内
(74) 代理人 100075753
弁理士 和泉 良彦 (外 1 名)

審査官 南 宏輔

(56) 参考文献 特開 平 1 - 220828 (J P, A)
特開 平 2 - 35458 (J P, A)
特開 平 5 - 315241 (J P, A)

(58) 調査した分野 (Int.Cl.⁷, D B 名)
H01L 21/027
G03F 7/32

(54) 【発明の名称】 パターン形成方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に高分子薄膜を形成し、上記高分子薄膜上に露光を行なったのち、現像、リンスを行なうことにより上記高分子薄膜にパターンを形成するパターン形成方法において、上記現像を溶解助長剤が添加された密度が 0.7 g/cm^3 以上の高圧力超臨界二酸化炭素または液化二酸化炭素を用いて行ない、上記リンスを圧力が $7.4 \sim 8 \text{ MPa}$ の低圧力超臨界二酸化炭素を用いて行なうことを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は半導体等からなる基板上的高分子薄膜にパターンを形成する方法に関するものである。

【0002】

2

【従来の技術】 近年 MOS L S I の大規模化に伴い、L S I 製造におけるパターンの微細化が推進されている。そして、今や 100 nm を切る微細なパターンを形成するに至っている。このような微細なパターンの形成は、まず基板加工のマスクとなるレジスト膜のパターン形成から始まる。このレジスト膜は紫外光、X線、電子線等に感応する感光基を有する高分子薄膜で、所望の設計パターンのレジスト膜への焼き付け（露光）を行ない、現像を行なうことによりパターンをレジスト膜に転写、形成する。そして、露光した部分が現像後に残るものをネガパターン、逆に露光した部分が現像溶解されるものをポジパターンという。また、現像を効率的に停止させるために、現像後にリンス液に漬けてリンスを行なう。このリンス液としては残存するレジスト膜が溶解しないものたとえば水やアルコール類が使われる。

10

3

【0003】一方、パターンの高さと幅との比であるアスペクト比はパターンの微細化に伴い大きくなる傾向にある。このような微細パターン形成における乾燥時の大きな問題点として、パターン倒れがある。このパターン倒れはリンス液の乾燥時に生ずるもので、高アスペクト比のパターンではより顕著になる。このパターン倒れは、基板の乾燥時にパターン間に残ったリンス液と外部（空気）との圧力差により働く曲げ力すなわち毛細管力によるものである。そして、この毛細管力はリンス液の

パターン間での気液界面で生ずる表面張力に依存することが報告されている（アブライド・フィジックス・レターズ、66巻、2655-2657頁、1995年）。
【0004】図5はパターン倒れが生ずるようすを模式化した図である。まず、図5(a)に示すように、シリコン等からなる基板1上のレジスト膜2に露光を行なったのち、図5(b)に示すように、現像液7でレジスト膜2の現像を行ない、レジスト膜2の露光部分3を除去し、リンス液（図示せず）でリンスを行なうと、レジスト膜2がパターン化される。そして、図5(c)に示すように、これを乾燥すると、露光部分3が除去された部分に残ったリンス液の表面張力により毛細管力が作用し、レジスト膜2のパターンが倒される。この毛細管力はレジスト膜2のパターンを倒すだけでなく、基板1のシリコン等のパターンをもゆがめる力を有するため、リンス液の表面張力の問題は重要となっている。

【0005】この問題を解決するためには、表面張力の小さなリンス液を用いて乾燥を行なえばよい。たとえば、水の表面張力は約72 dyn/cmであるが、メタノールの表面張力は約23 dyn/cmであり、水からの乾燥よりも水をメタノール置換したのちの乾燥の方がパターン倒れの程度は抑えられる。さらに、20 dyn/cm以下の表面張力を持つパーフロロカーボンの使用はパターン倒れの低減にはより効果的である。しかし、パーフロロカーボンもある程度の表面張力をもつため、完全な問題解決とはならない。そして、完全な表面張力問題の解決は、リンス液として表面張力がゼロである液体を用いること、またはリンス液を表面張力がゼロの液体で置換して乾燥することである。この表面張力がゼロの液体とは超臨界流体である。この超臨界流体は液体に近い溶解力を持つが、張力、粘度は気体に近い性質を示すもので、気体の状態を持った液体といえ、超臨界流体は気液界面を形成しないから、表面張力はゼロになる。したがって、超臨界状態で乾燥すれば、表面張力の概念はなくなるため、パターン倒れは全く生じないことになる。通常、二酸化炭素は臨界点が低く（7.38 MPa、31℃）しかも化学的に安定であるため、二酸化炭素が既に超臨界流体として生物試料観察用試料乾燥に用いられている。

【0006】このような超臨界流体を用いた超臨界乾燥は、通常は液化二酸化炭素を反応室内に導入し、二酸化

4

炭素を加熱して臨界点以上の温度、圧力条件としたのち、超臨界流体となった二酸化炭素を反応室内から放出することにより減圧して乾燥させるものである。

【0007】しかしながら、これまで市販されている超臨界乾燥装置、またはこれまで作られてきた超臨界乾燥装置は、反応室に二酸化炭素のガスボンベを接続した簡単なもの、または単に反応室内にドライアイスを導入し、加熱するだけの簡単なものであった。

【0008】一方、このような超臨界流体を用いて現像を行なう方法も考案されている（特許第2663483号公報）。これは、超臨界流体とした二酸化炭素または二酸化炭素に数%のメチルイソブチルケトンを添加した超臨界流体で、その密度が0.55~0.6 g/cm³となる超臨界流体を現像液として使用するもので、ポリメチルメタアクリレート（PMMA）からなるレジスト膜のパターン形成が可能になるとされており、また薬液の処理、廃棄量の大幅な削減ができ、環境対策として有効であるとしている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、通常用いられる超臨界流体のレジスト膜に対する溶解速度は著しく遅く、実用上超臨界流体を現像液として使用するのは不可能である。したがって、レジスト膜に対する溶解速度を実用的な速度まで早めるためには、超臨界流体に溶解助長剤（溶剤）を添加することが不可欠である。しかし、溶解助長剤は上記の超臨界流体の密度では均一に添加されず、溶解助長剤が液滴として分散するだけである。このため、レジスト膜の現像が不均一なものとなり、これもまた実用上使用不可能である。このため、高圧力超臨界流体を用いて現像を行なうことが考えられる。

【0010】すなわち、図6(a)に示すように、基板1上のレジスト膜2に露光を行なったのち、図6(b)に示すように、高圧力超臨界流体である高圧力超臨界二酸化炭素5を用いて現像を行なうと、高圧力超臨界二酸化炭素5の密度が高くなるから、高圧力超臨界二酸化炭素5に溶解助長剤を均一に添加することができるので、レジスト膜2に均一性の良い良好なパターンを形成することができる。しかしながら、高圧力超臨界二酸化炭素5を用いて現像を行なったときには、レジスト膜2内に二酸化炭素を含有した水分4が入り込み、リンス後に乾燥を行なうと、図6(c)に示すように、レジスト膜2に膜膨れが生じ、最終的には良好なパターンを得ることができない。

【0011】また、超臨界状態に達していない液化二酸化炭素を用いて現像を行なう場合にも、液化二酸化炭素に溶解助長剤を均一に添加することができるが、レジスト膜に二酸化炭素を含有した水分が入り込み、乾燥を行なうときにレジスト膜に膜膨れが生ずる。

【0012】本発明は上述の課題を解決するためになさ

れたもので、現像を行なうときの溶解速度が大きくかつ現像を均一に行なうことができ、リンスを行なうときにパターン倒れが生ずることがなく、かつ乾燥を行なうときに高分子薄膜に膜膨れが生ずることがないパターン形成方法を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するため、本発明においては、基板上に高分子薄膜を形成し、上記高分子薄膜上に露光を行なったのち、現像、リンスを行なうことにより上記高分子薄膜にパターンを形成するパターン形成方法において、上記現像を溶解助長剤が添加された密度が 0.7 g/cm^3 以上の高圧力超臨界二酸化炭素または液化二酸化炭素を用いて行ない、上記リンスを圧力が $7.4\sim 8\text{ MPa}$ の低圧力超臨界二酸化炭素を用いて行なう。

【0014】

【0015】

【0016】

【発明の実施の形態】本発明に係るパターン形成方法を図1により説明する。まず、図1(a)に示すように、反応室内の基板1上のポリメチルメタアクリレートからなるレジスト膜2に露光を行なう。つぎに、図1(b)に示すように、ケトン、アルコール等の液体である溶解助長剤が添加された臨界点圧力より高い圧力の高圧力超臨界流体である高圧力超臨界二酸化炭素5にレジスト膜2を曝して現像を行ない、レジスト膜2の露光部分3を除去する。つぎに、図1(c)に示すように、基板1を臨界点圧力付近の圧力の低圧力超臨界流体である低圧力超臨界二酸化炭素6に曝してリンスを行ない、現像を効率的に停止させる。つぎに、図1(d)に示すように、この状態で低圧力超臨界二酸化炭素6を反応室内から放出し、反応室内の圧力を大気として乾燥を行なう。

【0017】このパターン形成方法においては、溶解助長剤が添加された高圧力超臨界二酸化炭素5を用いて現像を行なうから、現像を行なうときの溶解速度を大きくすることができ、また使用薬液量を削減することができる。また、高圧力超臨界二酸化炭素5を用いて現像を行なうから、高圧力超臨界二酸化炭素5の密度が大きいため、溶解助長剤が液滴として分散することがなく、高圧力超臨界二酸化炭素5に溶解助長剤を均一に添加することができるため、現像を均一に行なうことができる。また、低圧力超臨界二酸化炭素6を用いてリンスを行なうから、露光部分3が除去された部分に低圧力超臨界二酸化炭素6が残ったとしても、低圧力超臨界二酸化炭素6の表面張力はゼロになるから、リンスを行なうときにパターン倒れが生ずることがない。また、低圧力超臨界二酸化炭素6を用いてリンスを行なうから、乾燥を行なうときにレジスト膜2に膜膨れが生ずることがない。すなわち、超臨界二酸化炭素を用いて現像した場合のレジスト膜の膜膨れの問題点は、超臨界二酸化炭素以外の成分

すなわち水が反応室内に存在するために生ずる。つまり、反応室内に水分が吸着していると、水が加圧された超臨界二酸化炭素に取り込まれ、レジスト膜2内に拡散して内部に保持され、このとき水には二酸化炭素が含まれるから、乾燥時すなわち減圧時に水内すなわちレジスト膜内から二酸化炭素ガスが放出され、その結果レジスト膜2に膜膨れが生ずることになる。しかし、低圧力超臨界二酸化炭素6を用いてリンスを行なったときには、レジスト膜2から水分4が追い出されるので、乾燥を行なうときにレジスト膜2に膜膨れが生ずることがない。この結果、良好なナノオーダーのパターンの形成を行なうことが可能である。

【0018】なお、図1により説明した実施の形態においては、溶解助長剤が添加された高圧力超臨界二酸化炭素5を用いて現像を行なったが、溶解助長剤が添加された液化ガスである液化二酸化炭素を用いて現像を行なってもよい。この場合にも、現像に引き続いて低圧力超臨界二酸化炭素を用いてリンスを行ない、乾燥を行なう。ただし、この場合には現像とリンスとで処理温度を変化させる必要がある。

【0019】この液化二酸化炭素を用いたパターン形成方法においても、溶解助長剤が添加された液化二酸化炭素を用いて現像を行なうから、現像を行なうときの溶解速度が大きくなることができ、また使用薬液量を削減することができる。また、液化状態は超臨界状態よりも密度が高く、溶解助長剤を混合しやすいから、液化二酸化炭素に溶解助長剤を均一に添加することができるので、現像を均一に行なうことができる。

【0020】また、発明者らの実験によれば、二酸化炭素の温度が 35°C （超臨界状態）の場合には、密度が 0.85 g/cm^3 のときには溶解助長剤添加の均一性が良好であり、密度が 0.75 g/cm^3 のときには溶解助長剤添加の均一性が良好であり、密度が 0.70 g/cm^3 のときには溶解助長剤添加の均一性がやや不良であり、密度が 0.60 g/cm^3 のときには溶解助長剤添加の均一性が不良であった。また、二酸化炭素の温度が 25°C （液化状態）の場合には、密度が 0.85 g/cm^3 のときには溶解助長剤添加の均一性が良好であり、密度が 0.80 g/cm^3 のときには溶解助長剤添加の均一性が良好であり、密度が 0.70 g/cm^3 のときには溶解助長剤添加の均一性が不良であった。

【0021】この実験結果から明らかなように、超臨界二酸化炭素でも液化二酸化炭素でも溶解助長剤を均一に添加するには少なくとも 0.7 g/cm^3 以上の密度が必要である。また、超臨界二酸化炭素、液化二酸化炭素の密度を 0.75 g/cm^3 以上にするのが好ましく、 0.8 g/cm^3 以上にするのがより好ましい。そして、超臨界二酸化炭素の密度を 0.7 g/cm^3 以上にするためには、超臨界二酸化炭素の温度が 31°C でも 8.5 MPa 程度の圧力にする必要があり、超臨界二酸

化炭素の温度が高くなれば、超臨界二酸化炭素の圧力をさらに増加しなければならない。また、超臨界二酸化炭素、液化二酸化炭素の密度を 0.8 g/cm^3 程度にするには、超臨界二酸化炭素で 12 MPa 以上、液化二酸化炭素でも 10 MPa 以上の高圧力にすることが必要である。

【0022】図2は乾燥時に反応室から放出された二酸化炭素30リットル(1)中の水分量とレジスト膜の膜厚増加量との関係を示すグラフである。このグラフから明らかなように、二酸化炭素中の水分量が多くなるほど、レジスト膜の膜厚が増加する。このことから、水分がレジスト膜の膜膨れを助長し、パターンの解像度を低下させることが明らかであり、低圧力超臨界二酸化炭素6を用いてリンスを行ない、レジスト膜2から水分4を追い出すことがレジスト膜の膜膨れ防止のために有効であることが分かる。

【0023】図3は超臨界流体として超臨界二酸化炭素を用いた時の反応室内の圧力とレジスト膜の膜厚増加量との関係を示すグラフである。このグラフから明らかなように、反応室内の圧力が高くなるほどレジスト膜の膜厚増加量は増加する。この理由は、超臨界二酸化炭素の圧力が高くなるほど超臨界二酸化炭素の密度が増加して水に対する溶解性が増加するためである。したがって、低圧力超臨界二酸化炭素6の圧力を臨界点圧力(7.38 MPa)に近い圧力にすることが必要であり、低圧力超臨界二酸化炭素6の圧力を $7.4\sim 8\text{ MPa}$ にするのが好ましく、 $7.4\sim 7.7\text{ MPa}$ にするのがより好ましく、 $7.4\sim 7.5\text{ MPa}$ にするのがさらに好ましい。

【0024】図4は圧力が 8.5 MPa の超臨界二酸化炭素で処理したレジスト膜をその後引き続き圧力が 7.5 MPa の超臨界二酸化炭素で処理を行なった場合の圧力が 7.5 MPa の超臨界二酸化炭素での処理時間とレジスト膜の膜厚増加量との関係を示すグラフである。このグラフから明らかなように、圧力が 7.5 MPa の超臨界二酸化炭素での処理時間が長くなるとレジスト膜の膜厚増加量が減少する。これは、密度が低く水分を含有しない低圧力の超臨界二酸化炭素で処理すると、レジスト膜内に入り込んだ水分を追い出す効果があることを意味している。この現象は、始めに処理した超臨界状態の圧力が異なっても同様の効果を上げることができる。したがって、低圧力超臨界二酸化炭素6でリンスを行なうことにより、レジスト膜2から水分4を追い出すことができることが明らかである。

【0025】なお、上述実施の形態においては、高分子薄膜としてポリメチルメタアクリレートからなるレジスト膜2を用いたが、他の高分子薄膜を用いることができる。また、上述実施の形態においては、高圧力超臨界流体、液化ガスとして高圧力超臨界二酸化炭素、液化二酸化炭素を用いたが、他の高圧力超臨界流体、液化ガスを

用いることができる。また、上述実施の形態においては、低圧力超臨界流体として低圧力超臨界二酸化炭素を用いたが、他の低圧力超臨界流体を用いることができる。

【0026】

【実施例】(実施例1) 公知のリソグラフィ手法により露光を施したZEP-520からなる電子線レジスト膜を有する基板を温度が 35°C の反応室に導入し、密閉した。こののち、メチルイソブチルケトンと液化二酸化炭素とを体積比5:1で混合した流体を反応室に圧送し、反応室内の圧力を 14 MPa に保ち、20分間現像を行ない、引き続いて圧送流体を二酸化炭素のみとし、反応室内の圧力を 7.5 MPa に減圧し、30分間リンスを行なった。こののち、反応室内の温度を 35°C に保ったまま反応室内から超臨界二酸化炭素を1リットル(1)/minの速度で放出してレジスト膜パターンを得るとともに乾燥を行なった。この結果、パターン倒れがなくかつ電子線レジスト膜の膜膨れが全くない良好な微細パターンを得ることができた。

【0027】(実施例2) 公知のリソグラフィ手法により露光を施したポリメチルメタアクリレートからなる電子線レジスト膜を有する基板を反応室に導入し、密閉した。こののち、室温(23°C)下でメチルイソブチルケトンと液化二酸化炭素とを体積比5:1で混合した流体を反応室に圧送し、反応室内の圧力を 12 MPa に保ち、5分間現像を行ない、引き続いて圧送流体を二酸化炭素のみとし、反応室内の温度を 35°C に上げるとともに反応室内の圧力を 7.5 MPa に減圧し、40分間リンスを行なった。こののち、反応室内の温度を 35°C に保ったまま反応室内から超臨界二酸化炭素を1リットル(1)/minの速度で放出してレジスト膜パターンを得るとともに乾燥を行なった。この結果、パターン倒れがなくかつ電子線レジスト膜の膜膨れが全くない良好な微細パターンを得ることができた。

【0028】

【発明の効果】本発明に係るパターン形成方法においては、溶解助長剤が添加された高圧力超臨界流体を用いて現像を行なうから、現像を行なうときの溶解速度を大きくすることができ、また高圧力超臨界流体に溶解助長剤を均一に添加することができるので、現像を均一に行なうことができる。また、低圧力超臨界流体を用いてリンスを行なうから、リンスを行なうときに高分子薄膜のパターン倒れが生ずることがなく、また乾燥を行なうときに高分子薄膜に膜膨れが生ずることがない。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るパターン形成方法の説明図である。

【図2】反応室から放出された二酸化炭素中の水分量とレジスト膜の膜厚増加量との関係を示すグラフである。

【図3】超臨界流体として二酸化炭素を用いた時の反応

室内の圧力とレジスト膜の膜厚増加量との関係を示すグラフである。

【図4】圧力が7.5 MPaの超臨界二酸化炭素での処理時間とレジスト膜の膜厚増加量との関係を示すグラフ図である。

【図5】パターン倒れが生ずるようすを模式化した図である。

【図6】高圧力超臨界二酸化炭素を用いて現像を行なうパターン形成方法の説明図である。

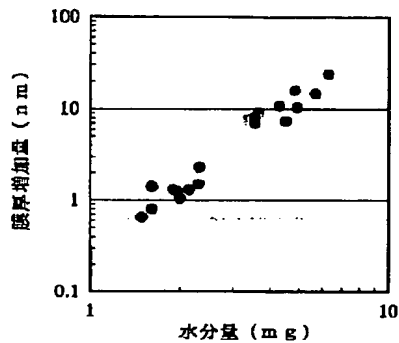
*

*【符号の説明】

- 1…基板
- 2…レジスト膜
- 3…露光部分
- 4…水分
- 5…高圧力超臨界二酸化炭素
- 6…低圧力超臨界二酸化炭素
- 7…現像液

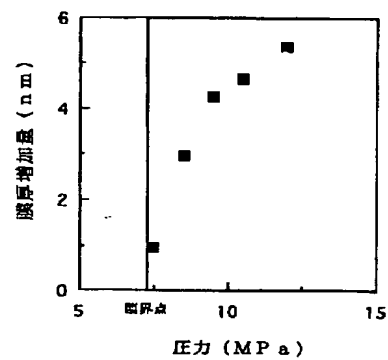
【図2】

図2



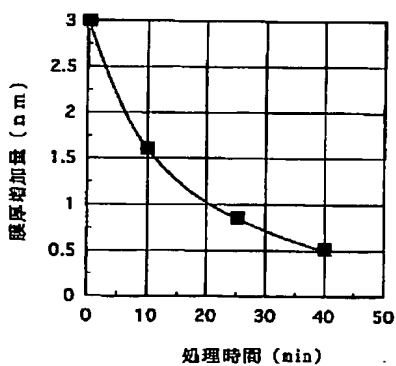
【図3】

図3



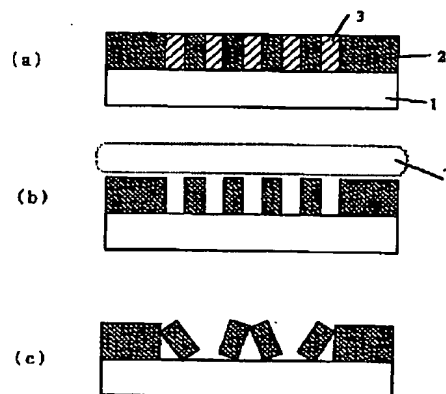
【図4】

図4

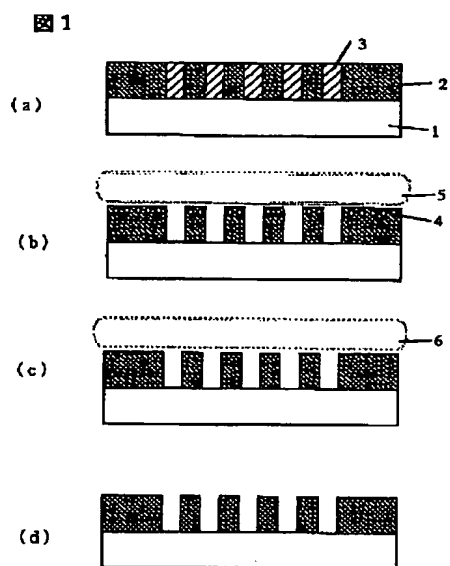


【図5】

図5



【図1】



- 1…基板
2…レジスト膜
3…露光部分
4…水分
5…高圧力超臨界二酸化炭素
6…低圧力超臨界二酸化炭素

【図6】

